

不同保存体系低氨浓缩天然胶乳的性能研究

赵立广^{1,2,3}, 宋亚忠^{1,2}, 丁 丽^{1,2}, 李建伟^{1,3}, 黄红海^{1,3}, 戴 拓^{1,3}, 刘伟强^{1,3},
李 云⁴, 桂红星^{1,2*}

1. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南海口 571101; 2. 海南省天然橡胶栽培与加工工程研究中心, 海南海口 571101;
3. 海南省高性能天然橡胶材料工程重点实验室, 海南海口 571101; 4. 勐腊田野橡胶销售有限公司, 云南西双版纳 666100

摘 要: 低氨浓缩天然胶乳能在一定程度上缓解高氨胶乳带来的氨污染问题, 并在多种乳胶制品中获得越来越广泛的应用。本研究采用 BCT-2、HY、HM 和 LS 4 种天然胶乳保存剂与氨复合保存制备低氨浓缩胶乳, 并与高氨浓缩胶乳进行对比分析, 研究不同保存体系低氨浓缩胶乳性能之间的差异。结果表明, 4 种保存体系对低氨浓缩胶乳保存效果良好, 均能达到 GB/T 8289—2016 国家标准的要求。其中, BCT-2 保存的低氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值 (VFA No.) 最低, 但胶乳黏度值最高, 机械稳定度 (MST) 最低, 稳定性最差; 此外, 橡胶粒子平均粒径较高; 热稳定性和氧化锌机械稳定性 (ZST) 较低; 干胶膜强度较高。HY 保存的低氨浓缩胶乳 VFA No. 较低, 黏度最低, MST 和热稳定度最高; 浓缩胶乳预硫化速度最快; 预硫化胶乳黏度最低, MST 和热稳定度最高; 硫化胶膜强度较高。HM 保存的低氨浓缩胶乳黏度较低; MST 较高, 稳定性良好; 浓缩胶乳干胶膜强度最低; 浓缩胶乳预硫化速度最慢。LS 保存的低氨浓缩胶乳 VFA No. 较高, 黏度值较高; MST 较低, 稳定性较差; 橡胶粒子粒径最小; 浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜强度均最高; 干胶膜热稳定性最好。对比分析表明, HY 和 LS 保存低氨浓缩胶乳综合性能较好, 其中 HY 低氨浓缩胶乳适于生产发泡制品、胶黏剂等, 而 LS 低氨浓缩胶乳适于生产手套、气球等纯胶浸渍制品。

关键词: 天然胶乳; 低氨; 稳定性; 强度; 制品

中图分类号: TQ331.2 文献标识码: A

Study on Properties of Low Ammonia Concentrated Natural Rubber Latex with Different Preservation Systems

ZHAO Liguang^{1,2,3}, SONG Yazhong^{1,2}, DING Li^{1,2}, LI Jianwei^{1,3}, HUANG Honghai^{1,3}, DAI Tuo^{1,3},
LIU Weiqiang^{1,3}, LI Yun⁴, GUI Hongxing^{1,2*}

1. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China; 2. Hainan Province Natural Rubber Cultivation and Processing Engineering Research Center, Hainan, Haikou 571101, China; 3. Hainan Provincial Key Laboratory of High-performance Natural Rubber Materials Engineering, Haikou, Hainan 571101, China; 4. Mengla Field Rubber Sales Co., Ltd., Xishuangbanna, Yunnan, 666100, China

Abstract: Low-ammonia concentrated natural rubber latex (CNRL) can alleviate the ammonia contamination problem caused by high-ammonia CNRL to a certain extent, and is gaining wider and wider application in a variety of CNRL products. In this study, four CNRL preservatives, BCT-2, HY, HM and LS, were used to prepare low ammonia CNRL, and the differences between the performances of low ammonia CNRL in different preserved systems were investigated by comparison with high ammonia CNRL. The results showed that the four preservation systems had good effect on the preservation of low ammonia CNRL, and all of them could meet the requirements of GB/T 8289—2016 national standard. Among them, the low ammonia CNRL preserved by BCT-2 had the lowest volatile fatty acid value (VFA No.), but the viscosity value was the highest, the lowest mechanical stability (MST); in addition, the average particle size of rub-

收稿日期 2022-07-01; 修回日期 2022-11-12

基金项目 海南省重大科技计划项目 (No. ZDKJ2021004); 现代农业产业技术体系建设专项 (No. CARS-33-GJ1)。

作者简介 赵立广 (1990—), 男, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 天然橡胶加工技术。*通信作者 (Corresponding author): 桂红星 (GUI Hongxing), E-mail: guihongxing@263.net。

ber particles was higher; the thermal stability and zinc oxide mechanical stability (ZST) were lower; the dry rubber film strength was higher. The low ammonia CNRL preserved by HY had the lowest VFA No., the lowest viscosity, highest MST and thermal stability; the fastest pre-cure speed; pre-cure latex with the lowest viscosity, highest MST and thermal stability; higher strength of vulcanized rubber film. HM preserved low ammonia CNRL with lower viscosity; higher MST and good stability; the lowest dry rubber film strength; the slowest pre-cure speed. LS preserved low ammonia CNRL with higher VFA No. and higher viscosity value; lower MST and poor stability; the smallest rubber particle size; the highest concentrated latex dry rubber film and vulcanized rubber film strength; the best dry rubber film thermal stability. Contrast analysis showed that HY and LS saved better overall performance of low ammonia CNRL, where HY low ammonia CNRL was suitable for the production of foam products, adhesives, etc., while LS low ammonia CNRL was suitable for the production of gloves, balloons and other pure rubber impregnated products.

Keywords: natural rubber latex; low ammonia; stability; strength; product

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2023.03.020

天然胶乳是一种生物合成的弹性体乳液，综合性能良好，产量丰富，绿色环保，具有合成橡胶无法比拟的可持续性优势^[1]。天然胶乳中含有大量蛋白质、类脂物等非胶组分^[2]，易腐败变质^[3]，生产上普遍采用 0.7%（质量分数）氨保存浓缩胶乳^[4]。高浓度的氨对浓缩胶乳上下游生产环境造成恶劣影响，存在严重的污染问题，浓缩胶乳的低氨、无氨化是未来的发展趋势^[5]。鉴于此，研究和开发天然胶乳低氨、无氨保存体系是该行业现阶段的主要任务之一^[6]。

近年来，国内多家单位投入到天然胶乳低氨、无氨生产技术的研究中，相继开发了多款低氨、无氨浓缩胶乳产品，取得一定的进展^[7-8]，但在乳胶制品的推广应用过程中进展缓慢。当前，低氨、无氨浓缩胶乳仅在原材料要求不高的胶黏剂、涂料等产品中获得应用，在各种纯胶制品中表现较差，推广应用难度较大。这主要是由于低氨、无氨浓缩胶乳与高氨浓缩胶乳性能差异较大，在沿用当前高氨浓缩胶乳的加工工艺模式下，产品出现多种质量问题，导致产品制成率和合格率较低，致使制品企业需求不足。存在问题包括：低氨、无氨天然胶乳胶体稳定性较差，易增稠和凝结；硫化速度慢^[9]；湿凝胶强度低。这主要与浓缩胶乳保存体系有关，包括碱和表面活性剂构成的稳定体系，以及杀菌、毒酶和抑霉物质构成的抗菌体系。天然胶乳稳定性可以通过补加稳定剂来调节，而湿凝胶强度低和硫化速度慢与胶乳中稳定剂用量较高有关。要提高低氨、无氨天然胶乳的应用性能就需要控制稳定剂用量，同时调整更换保存效果更好的抗菌体系，因此，抗菌体系是提升低氨、无氨天然胶乳应用性能的关键。

与无氨浓缩胶乳相比，低氨浓缩胶乳虽然对

氨污染问题解决得不彻底，行业影响力也较小，但生产成本远低于无氨浓缩胶乳。低氨浓缩胶乳生产历史比较久，生产经验丰富；工艺简单，技术成熟，便于大规模快速投产；综合性能优于无氨浓缩胶乳；保存剂用量较少，生产成本较低^[10]，与高氨浓缩胶乳比较接近。此外，还有部分乳胶产品如海绵制品等本身适宜采用低氨浓缩胶乳来生产^[11]。所以，低氨浓缩胶乳的规模化应用是当前比较现实且成熟的氨污染解决方案。早在 20 世纪 40 年代就出现了低氨浓缩胶乳的生产，但一直存在保存效果不理想、杀菌剂毒性较大、成本较高等缺陷，长期以来浓缩胶乳基本沿用高氨保存模式。由于乳胶海绵等生产对于低氨浓缩胶乳的需求，市场上出现过多种低氨浓缩胶乳保存体系，包括五氯酚钠、硼酸、二乙基二硫代氨基甲酸锌（ZDC）、TT-ZnO 等。但是，存在五氯酚钠毒性较大，硼酸杀菌能力不足，ZDC 会降低胶乳稳定性，TT-ZnO 低氨胶乳保存时间较短等问题，在实际生产中应用较少。近年来，市场上也出现多家企业开展了低氨浓缩胶乳的生产，马来西亚已有企业采用 2-[(羟甲基)氨基]乙醇与氨复配生产低氨浓缩胶乳；国内海南橡胶产业集团有限公司采用苯甲酸钠、柠檬酸钠、三聚磷酸钠等食品防腐剂与氨复配生产低氨浓缩胶乳，但由于胶乳性能与高氨浓缩胶乳差距较大，市场应用推进比较缓慢。

本研究团队长期开展天然胶乳保存技术研究，先后开发出异噻唑啉酮衍生物（BCT-2）、均三嗪衍生物（HY）、吗啉衍生物（HM）和硫酮衍生物（LS）等多种天然胶乳保存剂^[5, 12-14]。本研究采用 BCT-2、HY、HM 和 LS 4 种保存剂分别与氨复配制备低氨浓缩胶乳，并与高氨浓缩胶

乳进行对比分析, 研究 4 种保存剂对浓缩胶乳的保存效果以及低氨浓缩胶乳的性能差异。

1 材料与方法

1.1 材料

天然胶乳, 中国热带农业科学院试验场; 保存剂 BCT-2, 工业级, 广州广东迪美生物技术有限公司; 保存剂 HY, 工业级, 浙江盛世嘉化生物科技有限公司; 保存剂 HM、LS, 工业级, 山东优索化工科技有限公司; 碳酸钠、氨水(浓度为 25%)、冰醋酸、硫酸铵, 分析纯, 广东西陇化工股份有限

公司; 浓硫酸、氢氧化钡, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; KOH、平平加 O、ZnO、硫磺、促进剂 ZDC 均为市售橡胶工业配合剂。

1.2 方法

1.2.1 浓缩胶乳样品的制备 取一定量的鲜胶乳采用 0.25% 氨保存, 并采用离心机连续离心制备浓缩胶乳样品, 测定氨含量后补加氨至氨含量为 0.15%, 分别取一定量离心浓缩胶乳依照表 1 配方加入相应的保存剂, 保存剂的加入量均按胶乳质量计。摇匀后静置, 记录编号为 1[#]~5[#], 于室温条件下储存备用。

表 1 浓缩胶乳保存配方
Tab. 1 Preservation formula of CNRL

| 编号 No. | 氨 Ammoia/% | BCT-2/% | HY/% | HM/% | LS/% | 月桂酸皂 Sodium laurate/% |
|----------------|------------|---------|------|------|------|-----------------------|
| 1 [#] | 0.70 | | | | | 0.05 |
| 2 [#] | 0.15 | 0.05 | | | | 0.05 |
| 3 [#] | 0.15 | | 0.3 | | | 0.05 |
| 4 [#] | 0.15 | | | 0.35 | | 0.05 |
| 5 [#] | 0.15 | | | | 0.05 | 0.05 |

注: 所述保存剂用量以浓缩胶乳湿重计。

Note: The dosage is measured by wet weight of CNRL.

1.2.2 浓缩胶乳干胶膜的制备 浓缩天然胶乳干胶膜的制备参照 GB/T 18011—2008。

1.2.3 预硫化胶乳及硫化胶膜的制备 取适量浓缩胶乳于干净的烧杯中, 将胶乳浓度稀释至 50%, 在 40 °C 水浴条件下, 边搅拌边加入硫化配合剂分散体, 然后在 60 °C 恒温条件下反应一段时间, 用氯仿值法检测硫化程度, 当硫化程度达到二末三初时停止, 冷却、过滤, 制备预硫化胶乳。取适量预硫化胶乳倾倒入洁净的玻璃皿中流平, 在室温下干燥至透明, 取下胶膜于去离子水中浸泡 24 h, 取出后于烘箱中 80 °C 加热 6 h 至半透明, 取下胶膜后密封标号备用。硫化配合剂的配方(干基, 质量份)为: 浓缩胶乳 100, 硫磺 1, KOH 0.1, 平平加 O 0.1, ZDC 0.5, ZnO 0.4。

1.2.4 浓缩胶乳及胶膜的测试 浓缩胶乳挥发脂肪酸值的测试参照 GB/T 8292—2008, 浓缩天然胶乳和预硫化胶乳黏度值的测试参照 GB/T 14797.2—2008, 浓缩胶乳机械稳定度的测试参照 GB/T 8301—2008, 浓缩胶乳和预硫化浓缩胶乳 pH 的测定参照 GB/T 18012—2008, 硫化胶膜的拉伸强度、断裂伸长率、定伸应力的测定参照 GB/T 528—2009, 硫化胶膜撕裂强度和硬度的测

定分别参照 GB/T 528—2008 和 GB/T 23651—2009。

1.2.5 浓缩胶乳橡胶粒子粒径的测试 采用一次性塑料吸管吸取浓缩胶乳样品 1 mL, 将胶乳注入 100 mL 去离子水中并搅拌均匀。采用激光散射粒度分布分析仪 LA-960S (日本 HORIBA 公司) 测定橡胶粒子粒径大小与分布, 粒径基准选择面积; 橡胶粒子折射率参数为 1.388; 分散剂为水, 折射率 1.333。

1.2.6 热稳定度的测定 将恒温器设定为 70 °C 保持恒温, 将循环水接入旋转式黏度计检测器内, 再将检测器放置在 NDJ-79 型旋转式黏度计滴定管架上。将胶乳浓度稀释至 55%, 氨含量调制 0.7%。称取 16 g 胶乳样品至小烧杯中, 并加入 4 mL 锌氨络离子溶液, 摇匀后快速倒入检测器内, 倒满后迅速开启旋转黏度计, 并按下秒表计时。当表盘指针超过 60 刻度时按下秒表, 记录时间即为胶乳的热稳定度。

1.2.7 氧化锌稳定度的测定 氧化锌胶乳黏度 (ZOV) 的测定, 取 320 g 胶乳, 加入 20% 油酸钾溶液 10 mL、水 10 mL, 搅拌均匀后加入 10% 硫酸铵溶液 10 mL 和 40% 氧化锌分散体 25 g, 再

搅拌 1 min, 记录 5 min 后的黏度值为 ZOV 值; 氧化锌机械稳定度 (ZST) 的测定, 取 100 g 总固体的胶乳, 将 pH 调至 9.80 左右, 并将总固体稀释至 55%, 在机械搅拌下缓慢加入 5 g 氧化锌干粉, 搅拌 15 min 后在 30 °C 水浴 45 min, 过滤后测定机械稳定度即为 ZST 值。

1.2.8 浓缩胶乳硫化程度的测定 采用氯仿凝胶状态法测定硫化程度, 取 5 mL 硫化胶乳样品, 加入 2 倍体积 (约 10 mL) 的三氯甲烷, 并用玻璃棒搅拌至完全胶凝, 用手拉伸凝块, 根据相应标准判断硫化程度。

1.2.9 干胶膜的红外测试 将生胶样品与溴化钾混合研磨制成约 1 mm 的薄片, 采用 TENSOR 27 傅里叶红外光谱测试仪进行测试, 检测范围设为 4000~370 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 检测次数为 32 次。

1.2.10 干胶膜的热失重分析 将生胶样品切碎成颗粒, 称取 10 mg 样品置于坩埚中, 采用 STA449 型热重分析仪进行测试。测试条件为: 氮气作外界气氛, 设定流量为 50 mL/min; 保护气为高纯氮气, 流量设定为 25 mL/min; 测试温度范围为 25~650 °C, 升温速率为 10 K/min。

1.2.11 干胶膜的低温特性测定 采用差示扫描量热法 (DSC) 测定干胶膜的玻璃化转变温度, 设置温度段为 -90~100 °C, 升温速率为 10 K/min。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010 软件进行数据整理、统计和分析, 采用 Origin 9.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 不同保存体系浓缩胶乳挥发脂肪酸值的变化情况

图 1 为不同保存体系低氨浓缩胶乳和高氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值的变化情况。由图 1 可知, 5 种浓缩胶乳挥发脂肪酸值均较低, 保存效果良好; 4 种低氨浓缩胶乳 (2[#]~5[#]) 挥发脂肪酸值存在一定差异, 除 5[#] LS 保存低氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值在储存 180 d 时略高于高氨浓缩胶乳外, BCT-2 (2[#])、HY (3[#]) 和 HM (4[#]) 3 种保存体系制备的低氨浓缩胶乳挥发脂肪酸值均低于 1[#]高氨浓缩胶乳。

2.2 不同保存体系浓缩胶乳黏度值的变化情况

图 2 为不同保存体系低氨浓缩胶乳和高氨浓

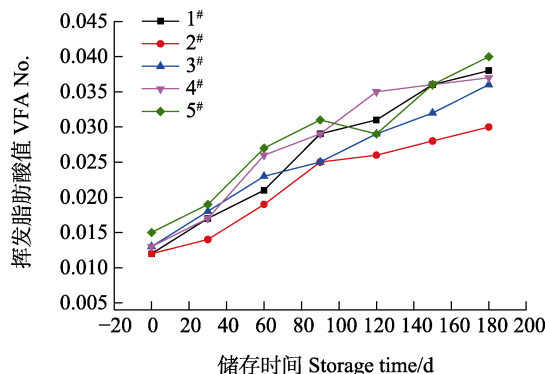


图 1 浓缩胶乳挥发脂肪酸值变化
Fig. 1 Changes in VFA No. of CNRL

缩胶乳黏度值的变化情况。由图 2 可知, 1[#]高氨浓缩胶乳黏度值在储存期间呈缓慢下降的趋势, 黏度水平比较低; 4 种低氨浓缩胶乳黏度值存在一定差异, 除 2[#] BCT-2 保存的低氨浓缩胶乳黏度值较高外, HY、HM 和 LS 3 种保存体系制备的低氨浓缩胶乳黏度值也呈缓慢下降的趋势, 与高氨浓缩胶乳的黏度值差别较小。BCT-2 为异噻唑啉酮衍生物保存体系, 对胶乳的稳定性有一定的破坏作用从而导致增稠^[13], 对稳定性较差的胶乳增稠作用比较明显, 因此需要控制用量。

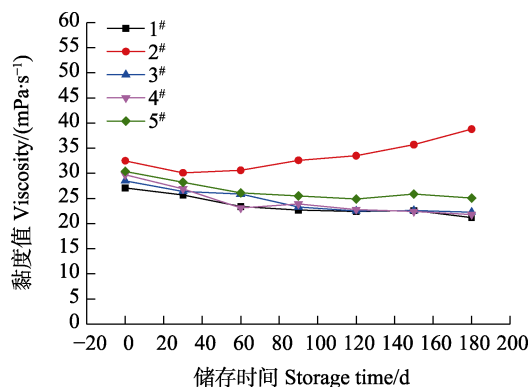


图 2 浓缩胶乳黏度值变化
Fig. 2 Viscosity change of CNRL

2.3 不同保存体系浓缩胶乳机械稳定度的变化情况

图 3 为不同保存体系低氨浓缩胶乳和高氨浓缩胶乳机械稳定度的变化情况。由图 3 可知, 1[#]高氨浓缩胶乳机械稳定度上升速度最快, 增长幅度也最高; 4 种低氨浓缩胶乳机械稳定度存在一定差异, 除 3[#] HY 保存的低氨浓缩胶乳机械稳定度与 1[#]高氨浓缩胶乳比较接近外, 其余 3 种 (BCT-2、HM 和 LS) 保存体系制备的低氨浓

胶乳机械稳定度较低,其中,BCT-2 保存的低氨浓缩胶乳机械稳定度最低,稳定性最差。浓缩胶乳的稳定性主要受稳定剂和碱用量的影响,5 份浓缩胶乳月桂酸皂用量一致,高氨浓缩胶乳的氨含量约 0.70%,低氨浓缩胶乳的氨含量约 0.15%,当胶乳中氨含量低于 0.30%时,机械稳定度提升速度较慢^[15]。其中,保存剂 HY 中含有醇胺类表面活性剂,对胶乳稳定性有一定的提升作用。而异噻唑啉啉对胶乳稳定性有一定破坏作用,因此 2[#]胶乳机械稳定度最低。

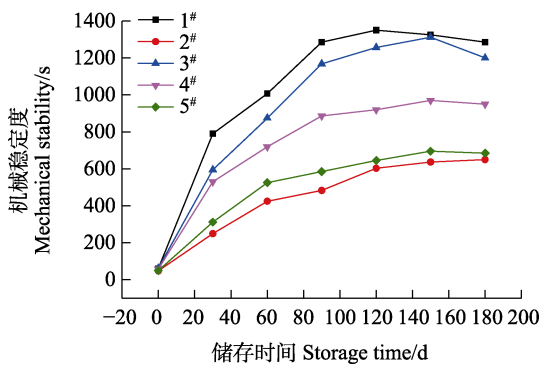


图 3 浓缩胶乳机械稳定度的变化
Fig. 3 Mechanical stability of CNRL

2.4 不同保存体系浓缩胶乳 pH 的变化情况

图 4 为不同保存体系低氨浓缩胶乳和高氨浓缩胶乳 pH 的变化情况。由图 4 可知,4 种低氨浓缩胶乳 pH 整体水平较低,远低于 1[#]高氨浓缩胶乳;此外,4 种低氨浓缩胶乳的 pH 差异较小,其中 5[#]LS 保存低氨浓缩胶乳的 pH 最低,4[#]HM 保存低氨浓缩胶乳的 pH 最高。高氨浓缩胶乳碱度较高,pH 通常在 10.5 以上,而低氨浓缩胶乳碱度较低,pH 通常在 9.5 以下,较高的 pH 能显著抑制胶乳中细菌活性,从而抑制低级脂肪酸的生成。

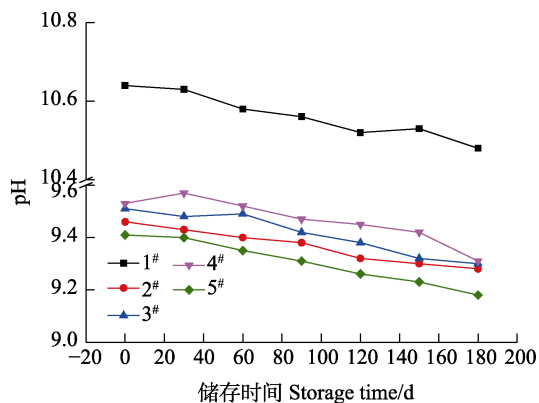


图 4 浓缩胶乳 pH 变化
Fig. 4 pH value change of CNRL

2.5 不同保存体系浓缩胶乳橡胶粒子粒径大小与分布

图 5 为 5 份浓缩胶乳样品橡胶粒子粒径分布图。由图 5 可知,5 份浓缩胶乳样品橡胶粒子的粒径分布有一定差异,与 1[#]高氨保存胶乳样品相比,4 份低氨胶乳样品中,2[#]BCT-2 保存胶乳样品橡胶粒子粒径分布图像是唯一峰值低于高氨胶乳的样品,并且分布图像整体向右偏移,在 1.25~2.50 μm 大橡胶粒子区间含量最高,橡胶粒子粒径比较高;其余 3 份低氨胶乳样品的分布图像比较接近,峰值均较高,显著高于 1[#]高氨胶乳样品,而在 1.25~2.50 μm 大橡胶粒子区间含量又较低,低于 1[#]高氨胶乳样品;此外,3[#]HY 保存胶乳样品和 4[#]HM 保存胶乳样品的分布图像基本一致;而 5[#]LS 保存胶乳样品的粒径分布图像整体向左偏移,粒径偏小;而在 1.25~2.50 μm 范围的大橡胶粒子含量最低,峰值最高,分布最集中。

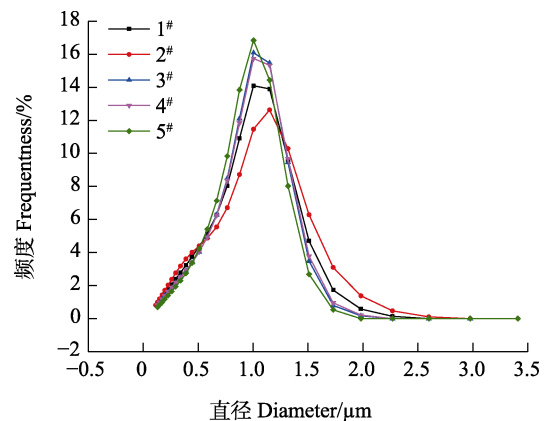


图 5 浓缩胶乳橡胶粒子粒径分布
Fig. 5 Particle size distribution of CNRL rubber particles

表 2 为 5 份胶乳样品橡胶粒子粒径检测结果。由表 2 可知,5 份样品的橡胶粒子粒径分布特征值中,5 份样品差别较小,其中,2[#]BCT-2 保存样品橡胶粒子粒径分布各参数值普遍较高,尤其是平均粒径和 D_{90} 粒径显著高于其余样品;3[#]HY 保存样品和 4[#]HM 保存样品参数较一致,差别小,整体较 1[#]高氨保存样品偏低,与图 5 分布图像一致;此外,5[#]LS 保存胶乳样品的平均粒径最低,除 D_{10} 粒径较高外,其余参数均最小,与分布图像整体向左偏移的结果一致。

2.6 不同保存体系浓缩胶乳化学稳定性

表 3 为不同保存体系的低氨浓缩胶乳化学稳定性。由表 3 可知,4 种低氨浓缩胶乳 (2[#]~5[#])

表 2 浓缩胶乳橡胶粒子特征粒径值

Tab. 2 Characteristic particle size values of CNRL rubber particles

| 编号 No. | 中径 Intermediate diameter/ μm | 平均粒径 Average diameter/ μm | D_{10} Particle size of 10%/ μm | D_{90} Particle size of 90%/ μm |
|----------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1 [#] | 0.821 53 | 0.801 17 | 0.2826 | 1.2660 |
| 2 [#] | 0.820 45 | 0.814 80 | 0.2510 | 1.3562 |
| 3 [#] | 0.833 55 | 0.797 13 | 0.2971 | 1.2169 |
| 4 [#] | 0.835 07 | 0.800 10 | 0.2951 | 1.2280 |
| 5 [#] | 0.815 24 | 0.785 93 | 0.3029 | 1.2121 |

中, 2[#]BCT-2 和 5[#]LS 保存胶乳热稳定度较低, 3[#]HY 和 4[#]HM 保存胶乳样品较高, 显著高于 1[#]高氨浓缩胶乳; 由氧化锌 (ZnO) 机械稳定度可知, 4 种保存体系的低氨浓缩胶乳氧化锌机械稳定度普遍较低, 显著低于高氨浓缩胶乳; 同时, 4 份低氨胶乳的氧化锌黏度值也比较高, 显著高于高氨浓缩胶乳, 说明低氨浓缩胶乳耐受氧化锌的化学稳定性较差, 受氧化锌破坏稳定性作用比较大。

表 3 浓缩胶乳化学稳定性

Tab. 3 Chemical stability of CNRL

| 编号 No. | 热稳定度 Heat stability/s | ZnO 机械稳定度 ZnO mechanical stability/s | ZnO 黏度 ZnO viscosity/($\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$) |
|----------------|--------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1 [#] | 58 | 386 | 43.6 |
| 2 [#] | 52 | 238 | 51.8 |
| 3 [#] | 72 | 210 | 97.8 |
| 4 [#] | 65 | 208 | 104.8 |
| 5 [#] | 55 | 312 | 62.0 |

2.7 不同保存体系浓缩胶乳干胶膜的物理力学性能

浓缩胶乳干胶膜物理力学性能对探空气球等大型浸渍制品和避孕套等高端薄膜乳胶制品的成型和品质影响很大, 因此, 测定干胶膜的强度对浓缩胶乳理化指标的影响具有一定的现实意义。表 4 为不同保存体系浓缩胶乳干胶膜的物理力学性能。由表 4 可知, 1[#]高氨浓缩胶乳干胶膜的拉

伸强度、断裂伸长率和硬度最高, 显著高于 4 份低氨浓缩胶乳样品; 4 份低氨浓缩胶乳样品间存在一定差异, 其中, BCT-2 保存低氨浓缩胶乳干胶膜各指标适中; HY 保存低氨浓缩胶乳干胶膜定伸应力、拉伸强度和硬度均较低, 撕裂强度相对较高; HM 保存干胶膜力学性能最差, 定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和硬度在 5 份样品中均最低; 5[#]LS 保存干胶膜力学强度较高, 如定伸应力、撕裂强度在 5 份样品中最高, 拉伸强度、断裂伸长率和硬度与高氨浓缩胶乳干胶膜比较接近, 干胶膜力学性能在 4 份低氨浓缩胶乳干胶膜样品中最高。

2.8 不同保存体系浓缩胶乳硫化速度

浓缩胶乳的硫化速度对制品的加工应用性能影响很大, 尤其是制品的强度。表 5 为不同保存体系浓缩胶乳在常规硫化配方 60 °C 硫化时的硫化速度。由表 5 可知, 低氨浓缩胶乳的硫化速度普遍较低, 显著低于高氨浓缩胶乳; 此外, 4 份低氨浓缩胶乳中 3[#]HY 保存胶乳硫化速度最快, 其次是 5[#]LS 和 2[#]BCT-2 保存胶乳, 而 4[#]HM 保存胶乳硫化速度最慢。

2.9 不同保存体系浓缩胶乳预硫化胶乳的稳定性

图 6 为 5 种预硫化胶乳在 7 d 的停放期间黏度值的变化情况。由图 6 可知, 5 种浓缩胶乳预硫化处理后初始黏度值比较接近, 差别很小, 但

表 4 浓缩胶乳干胶膜物理力学性能

Tab. 4 Physical and mechanical properties of CNRL formula film

| 编号 No. | 500%定伸应力 Fixed extension stress of 500%/MPa | 拉伸强度 Tensile strength/MPa | 断裂伸长率 Elongation at break/% | 撕裂强度 Tear strength/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$) | 邵氏 A 硬度 Shore A hardness/HA |
|----------------|------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 [#] | 0.41 | 2.25 | 1025.4 | 7.64 | 20.0 |
| 2 [#] | 0.40 | 1.96 | 975.5 | 5.99 | 17.0 |
| 3 [#] | 0.39 | 1.58 | 998.0 | 6.25 | 16.0 |
| 4 [#] | 0.37 | 1.25 | 929.6 | 4.53 | 13.0 |
| 5 [#] | 0.42 | 2.14 | 989.9 | 8.12 | 18.0 |

表 5 不同保存体系浓缩胶乳硫化速度
Tab. 5 Vulcanization degree of different formula preserved CNRL

| 编号 No. | 硫化程度 Degree of vulcanization | | | |
|----------------|------------------------------|-----|-----|-----|
| | 1 h | 2 h | 3 h | 4 h |
| 1 [#] | 二末 | 三中 | 三末 | 四初 |
| 2 [#] | 二末 | 三初 | 三中 | 三中 |
| 3 [#] | 二末 | 三初 | 三中 | 三末 |
| 4 [#] | 二中 | 二末 | 三初 | 三中 |
| 5 [#] | 二末 | 三初 | 三中 | 三中 |

注：硫化程度采用“氯仿值”法测定。

Note: The degree of vulcanization is determined by “chloroform value” method.

在 7 d 的储存期间差异较大。高氨预硫化胶乳黏度值很稳定，变化很小，而 4 种低氨浓缩胶乳预硫化处理后黏度值升高速度较快，升高幅度也较大，稳定性较差；其中，BCT-2 保存胶乳黏度值最高，在停放期间黏度值升高速度最快，幅度最大；另外 3 种低氨预硫化胶乳初始黏度值较低，但在停放期间有一定程度的升高，其中 HY 保存低氨预硫化胶乳黏度值升高幅度最小，稳定性最高。通过提高稳定体系的用量，能大大提高预硫化胶乳的稳定性，如 KOH、酪素等，对稳定预硫化胶乳的黏度效果很好。

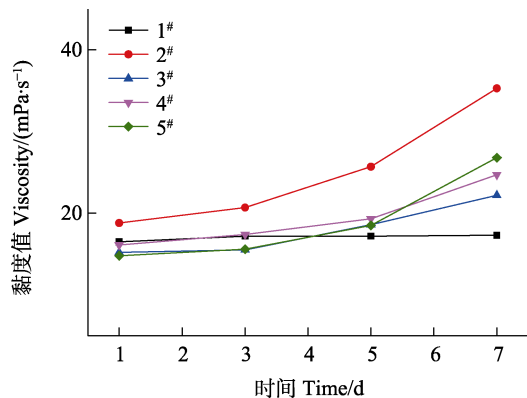


图 6 预硫化胶乳黏度值

Fig. 6 Viscosity value of prevulcanized CNRL

表 6 为不同保存体系低氨浓缩胶乳与高氨浓缩胶乳预硫化胶乳稳定性差异。由表 6 可知，不同保存体系浓缩胶乳 pH 存在一定差异，其中高氨预硫化胶乳的 pH 最高，LS 保存低氨预硫化胶乳的 pH 最低，而 BCT-2、HY 和 HM 3 种低氨预硫化胶乳的 pH 比较接近；机械稳定度方面，高氨预硫化胶乳机械稳定度在正常范围，BCT-2 保存低氨预硫化胶乳机械稳定度低于高氨预硫化胶乳，而 HY、HM 和 LS 3 种低氨预硫化胶乳机械稳定度均较高，其中 HY 保存预硫化胶乳最高；热稳定度方面，高氨预硫化胶乳热稳定度处于中等水平，HY 保存预硫化胶乳热稳定度最高，LS 保存预硫化胶乳热稳定度最低，BCT-2 和 HM 2 种预硫化胶乳热稳定度差别较小。

表 6 预硫化胶乳稳定性
Tab. 6 Stability of prevulcanized CNRL

| 编号 No. | pH | 机械稳定度 Mechanical stability/s | 热稳定度 Heat stability/s |
|----------------|------|---------------------------------|--------------------------|
| 1 [#] | 9.85 | 320 | 54 |
| 2 [#] | 9.27 | 198 | 56 |
| 3 [#] | 9.25 | 586 | 65 |
| 4 [#] | 9.26 | 460 | 59 |
| 5 [#] | 9.17 | 345 | 45 |

2.10 不同保存体系浓缩胶乳硫化胶膜的物理力学性能

表 7 为 5 种不同保存体系浓缩胶乳制备硫化胶膜的物理力学性能。由表 7 可知，硫化胶膜的物理力学性能存在一定差异，其中高氨浓缩胶乳硫化胶膜力学性能在正常范围；2[#] BCT-2 保存胶乳硫化胶膜与高氨胶乳相比，定伸应力、断裂伸长率和撕裂强度稍低，其他指标差别较小；3[#] HY 保存胶乳硫化胶膜各方面性能均优于高氨浓缩胶乳，尤其是撕裂强度，在 5 份样品中最高，显著高于高氨胶乳样品；4[#] HM 保存胶乳样品力学性

表 7 硫化胶膜物理力学性能

Tab. 7 Physical and mechanical properties of vulcanized film

| 编号 No. | 300%定伸应力 Fixed extension stress of 300%/MPa | 拉伸强度 Tensile strength/MPa | 断裂伸长率 Elongation at break/% | 撕裂强度 Tear strength/(kN·m ⁻¹) | 邵氏 A 硬度 Shore A hardness/HA |
|----------------|------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 [#] | 1.16 | 25.34 | 1063.7 | 44.85 | 30.0 |
| 2 [#] | 1.14 | 25.89 | 976.1 | 42.06 | 29.0 |
| 3 [#] | 1.17 | 26.03 | 1008.6 | 49.73 | 28.0 |
| 4 [#] | 1.13 | 24.86 | 1046.0 | 41.95 | 28.0 |
| 5 [#] | 1.15 | 26.91 | 1121.5 | 39.51 | 27.0 |

能较差，定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均低于高氨样品；5[#] LS 保存胶乳力学性能处于中等水平，除拉伸强度和断裂伸长率较高外，撕裂强度明显较低。

2.11 不同保存体系浓缩胶乳干胶膜红外光谱分析

红外光谱是用来定性检测分子结构的分析手段，保存剂对橡胶烃及非胶组分结构的影响都会导致红外波谱图像的变化，进而影响胶膜的性能。图7为2份浓缩胶乳生胶样品的红外光谱图。由图7可知，HM 低氨浓缩胶乳样品红外光谱图与高氨保存样品红外光谱图中均无波峰发生明显迁移，波峰强度也未发生明显变化，特征峰基本在同波数出现。天然橡胶分子的 C=C 双键伸缩振动峰波数为 1650 cm^{-1} ，弯曲振动峰为 833 cm^{-1} ； $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰波数分别为 2956 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} ，且其弯曲振动峰分别在波数为 1445 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 附近出现。5条图谱基本完全一致，即4种低氨浓缩胶乳干胶膜的化学结构与高氨浓缩胶乳基本一致，说明保存剂 BCT-2、HY、HM 和 LS 低氨复合保存对天然橡胶的结构并无明显影响。

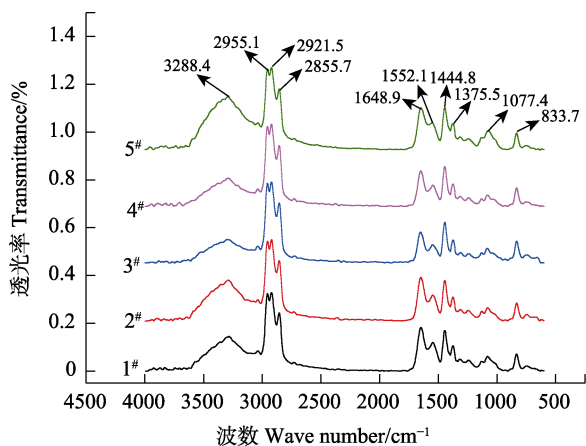


图7 浓缩胶乳干胶膜红外光谱图
Fig. 7 Ir spectra of film of CNRL

2.12 不同保存体系浓缩胶乳干胶膜热稳定性分析

图8为5份浓缩胶乳样品干胶膜的TG变化曲线。由图8可知，5份浓缩胶乳样品干胶膜的热降解曲线存在一定差别，其中，2[#] BCT-2 保存的低氨胶乳干胶膜变化曲线前期基本一致，后期残余物含量较高，明显高于其他4份胶乳样品。3[#]和5[#]分别为HY和LS保存的低氨浓缩胶乳样

品，2份样品前期与1[#]高氨样品基本一致，后期降解速度较快。4[#] HM 保存胶乳样品变化曲线与高氨样品基本一致，差别很小。

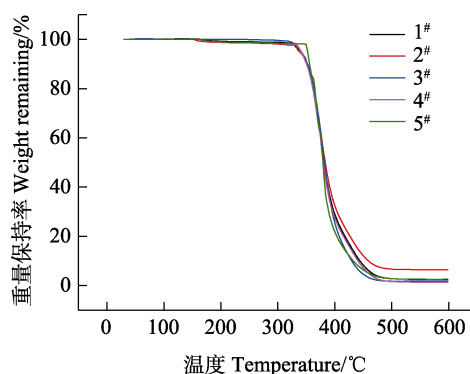


图8 浓缩胶乳样品干胶膜的TG曲线
Fig. 8 TG curve of raw film of CNRL sample

表8为浓缩胶乳干胶膜样品热降解的初始降解温度 (T_0)、半降解温度 ($T_{50\%}$)、主降解温度 (T_p)、终止降解温度 (T_f) 和玻璃化转变温度 (T_g)。从表8中可以看出，5份浓缩胶乳样品干胶膜的特征温度存在一定差别。其中，5[#] LS 保存低氨浓缩胶乳干胶膜的特征温度与其余4份样品差别较大，主要是起始降解温度较高，而终止降解温度较低。此外，3[#]和4[#]样品的终止降解温度也比1[#]高氨胶乳样品稍低，与图8的曲线变化吻合。整体分析表明，除5[#]样品的特征温度存在一定差别外，其余4份样品的特征温度基本一致，即不同保存剂对于胶膜的热降解性能变化影响很小。

T_g 是高分子聚合物高弹态和玻璃态转变的特征温度之一。从分子结构上分析， T_g 是高聚物分子链无定形部分从冻结状态到解冻状态的这一松弛现象的温度节点。由表8可知，4份低氨浓缩胶乳样品中5[#] LS 保存样品干胶 T_g 最高，比1[#]高氨保存样品高，其余2[#]~4[#]低氨浓缩胶乳样品干胶膜 T_g 均比1[#]高氨保存样品低。其中，4[#] HM 保存胶乳样品干胶膜的 T_g 最低。样品 T_g 的升高说明分子链段的运动受到更大的限制，表明分子链的交联程度增大，力学性能提高，5份样品的 T_g 差别较小，在误差范围内无明显差异，对胶膜的力学性能影响很小。

3 讨论

当前，浓缩天然胶乳综合应用性能的优劣按进口高氨浓缩胶乳-国产高氨浓缩胶乳-低氨浓缩

表 8 浓缩胶乳干胶膜样品的降解温度
Tab. 8 Degradation temperature of raw film samples of CNRL

| 编号 No. | 初始降解温度 $T_0/^\circ\text{C}$ | 半降解温度 $T_{50\%}/^\circ\text{C}$ | 主降解温度 $T_p/^\circ\text{C}$ | 终止降解温度 $T_f/^\circ\text{C}$ | 玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$ |
|----------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 [#] | 352.42 | 381.29 | 379.46 | 408.88 | -64.65 |
| 2 [#] | 351.60 | 382.99 | 376.92 | 411.01 | -64.66 |
| 3 [#] | 354.14 | 381.13 | 379.19 | 407.59 | -63.90 |
| 4 [#] | 352.59 | 374.87 | 379.10 | 405.69 | -64.10 |
| 5 [#] | 360.47 | 379.41 | 381.42 | 397.02 | -63.98 |

胶乳-无氨浓缩胶乳的顺序呈现。因此,首要问题是制备出高性能的低氨浓缩胶乳,达到国产高氨浓缩胶乳水平。这主要是由于:(1)高氨保存体系对浓缩胶乳上下游生产环境造成恶劣影响,存在严重的污染问题;(2)当前,无氨浓缩胶乳工艺性能及产品质量较差,与低氨浓缩胶乳存在一定差距;(3)低氨浓缩胶乳生产工艺简单,技术成熟,成本较低,性能上与高氨浓缩胶乳接近,具有大规模推广应用的基础,也能为无氨胶乳的生产应用提供技术支撑。

在实际生产中,加工性能及产品质量是保存技术推广应用的关键。近年来,国内乳胶制品企业采用低氨浓缩胶乳制备乳胶制品进行了大量的试产工作。通过总结表明,低氨浓缩胶乳各项指标良好,但加工性能和产品品质存在较多问题:

(1)制备浸渍制品时,预硫化速度慢,硫化程度不易控制;预硫化胶乳中胶渣较多,化学稳定性较差,停放过程中黏度大幅度升高至增稠,导致表面易结皮。制备厚壁制品时,制品成型时间长,胶凝慢;表干时间过长;易返潮;湿凝胶较软,易收缩;易导致褶皱黏连。(2)制备发泡制品时,胶乳发泡倍数低;泡沫均匀性和稳定性较差,易塌陷。(3)制备胶丝时,胶丝较软,强度较低;变形严重,外观较差。即主要表现为胶乳稳定性较差、硫化速度较慢、湿凝胶强度较低等三方面的问题。

稳定性的调控已有成熟的方法,而抗菌体系的优化仍是天然胶乳性能提升的难题和关键。当前保存体系研发中存在以下问题:(1)保存剂杀菌能力不足。导致保存剂用量较高,引入杂质较多,保存效果不稳定。(2)杀菌剂胶体相容性差。细菌容易吸附在橡胶粒子保护层上^[4],乳清相分散不均导致杀菌剂效果不理想。(3)引入破乳成分。有机杀菌剂多不溶于水,常采用一些长链和高级醇(如丙二醇、甘油等)、有机碱(如三乙

醇胺)或醚类化合物和金属离子等与水进行复配^[7],这些物质极易引起胶膜偏软、变形、干燥时间长等问题。(4)稳定剂用量过高,制备制品时无法脱除,导致胶乳性能下降^[16],产品质量不佳。

本研究通过对 4 种低氨浓缩胶乳性能的对比分析,结果表明,4 种低氨浓缩胶乳保存效果良好,均能达到国家标准的要求,与高氨浓缩胶乳差别较小。BCT-2 对低氨浓缩胶乳保存效果优异,挥发脂肪酸值最低,但胶乳黏度值最高,机械稳定度最低,稳定性较差。HY 对低氨浓缩胶乳保存效果良好,在 4 种低氨浓缩胶乳中挥发脂肪酸值较低,黏度最低,机械稳定性最高;热稳定度最高;氧化锌稳定性较低;预硫化胶乳机械稳定度最高,热稳定度最高。HM 对低氨浓缩胶乳保存效果较好,在 4 种低氨浓缩胶乳中挥发脂肪酸值较高,黏度较低,稳定性较高;机械稳定度较高;热稳定度较高;浓缩胶乳干胶膜强度最低;预硫化速度最慢。LS 对低氨浓缩胶乳保存效果良好,在 4 种低氨浓缩胶乳中挥发脂肪酸值较高,黏度较高,稳定性较低;机械稳定度较低;橡胶粒子粒径最小;热稳定度较低;氧化锌稳定性较高;浓缩胶乳干胶膜和硫化胶膜强度最高;干胶膜热稳定性最高。

4 种低氨浓缩胶乳性能良好,但在实际生产中或多或少均存在一些不足。其中, BCT-2 是异噻唑啉酮衍生物中少有的碱性环境杀菌剂,安全低毒,但制备的低氨浓缩胶乳稳定性较低,生产成本过高,大大限制了其生产应用^[13]。均三嗪衍生物(HY)采用醇胺类物质作为碱性稳定剂,一定程度上提升了胶乳稳定性,对鲜胶乳和浓缩胶乳均有良好的保存效果,但具有一定的低毒性,生产成本也较高。吗啉衍生物(HM)纯度较高,不含稳定剂,但亲油性较强,胶乳稳定性较差,但优于 BCT-2 和 LS,也具有一定的低毒性,生产成本与保存剂 HY 接近。硫酮衍生物(LS)为水

溶性物质,含有一定的金属阳离子,对胶乳稳定性有一定的破坏作用,胶乳稳定性较差。但LS杀菌能力与BCT-2一样优异,用量较低,安全性高,生产成本也较低。通过进一步调整优化保存体系提升低氨浓缩胶乳综合性能,才能快速推进浓缩胶乳安全环保生产的应用进程。

参考文献

- [1] WOODS J A, LAMBERT S, PLATTS-MILLS T A, DRAKE D B, EDLICH R F. Natural rubber latex allergy: spectrum, diagnostic approach, and therapy[J]. *Journal of Emergency Medicine*, 1997, 15(1): 71-85.
- [2] WEI Y C, XIA J H, ZHANG L, ZHENG T T, LIAO S Q. Influence of non-rubber components on film formation behavior of natural rubber latex[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298(9): 1263-1271.
- [3] 李艺璇, 赵立广, 李建伟, 丁丽, 黄红海, 栗秀萍, 桂红星. BCT-2 无氨保存剂对浓缩天然胶乳保存效果及其性能的影响[J]. *应用化工*, 2019, 48(1): 86-89, 92.
LI Y X, ZHAO L G, LI J W, DING L, HUANG H H, LI X P, GUI H X. Effect of BCT-2 nonammonia preservative on the preservation and properties of concentrated natural rubber latex[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(1): 86-89, 92. (in Chinese)
- [4] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007: 146-148.
HE Y P. *Natural rubber processing science*[M]. Haikou: Hainan Publishing House, 2007: 146-148. (in Chinese)
- [5] 赵立广, 黄文正, 丁丽, 宋亚忠, 李建伟, 王岳坤, 黄红海, 桂红星. 低氨浓缩天然胶乳在家用手套生产中的应用研究[J]. *橡胶工业*, 2021, 68(4): 263-268.
ZHAO L G, HUANG W Z, DING L, SONG Y Z, LI J W, WANG Y K, HUANG H H, GUI H X. Application of low ammonia concentrated natural rubber latex in production of household gloves[J]. *China Rubber Industry*, 2021, 68(4): 263-268. (in Chinese)
- [6] CHAIKUMPOLLERT O, LOYKULNANT S, CHAVEE-WAN K. Developmetn of preservative for natural rubber latex[C]//*Proceedings of IV International Conference of Materials Science and Techonology*. Bangkok, Tailandia, 2000: 15-16.
- [7] 郭平, 严定新, 邹斌. 无氨天然胶乳性能的研究[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(8): 602-605.
GUO P, YAN D X, ZOU B. Study on property of ammonia-free natural latex[J]. *China Rubber Industry*, 2019, 66(8): 602-605. (in Chinese)
- [8] 康景林. 海南首批“低氨天然胶乳”枕头成功下线[J]. *世界热带农业信息*, 2019(6): 14-15.
KANG J L. The first batch of “low ammonia natural latex” pillows in Hainan successfully rolled off the production line[J]. *World Tropical Agricultural Information*, 2019(6): 14-15. (in Chinese)
- [9] 孙东华, 陈炎锋, 宁家胜, 黎燕飞, 潘俊仁, 赵立广, 桂红星. 超低氨浓缩天然胶乳制备尿管生产工艺探索[J]. *弹性体*, 2021, 31(3): 8-11.
SUN D H, CHEN Y F, NING J S, LI Y F, PAN J R, ZHAO L G, GUI H X. Research on production technology of urinary catheters made of by low ammonia concentrated natural latex[J]. *China Elastomerics*, 2021, 31(3): 8-11. (in Chinese)
- [10] 赵立广, 李艺璇, 丁丽, 黄红海, 王岳坤, 李建伟, 宋亚忠, 桂红星. 保存剂 HB 对鲜胶乳保存效果及生胶性能的影响[J]. *热带作物学报*, 2021, 42(6): 1712-1718.
ZHAO L G, LI Y X, DING L, HUANG H H, WANG Y K, LI J W, SONG Y Z, GUI H X. Effect of preservative HB on preservation effect of fresh latex and property of raw rubber[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2021, 42(6): 1712-1718. (in Chinese)
- [11] 刘通, 程原, 吕明哲, 杨子明, 李普旺. 菠萝叶纤维/天然胶乳复合海绵的制备及吸附性能研究[J]. *应用化工*, 2017, 46(12): 2346-2353.
LIU T, CHEN Y, LYU M Z, YANG Z M, LI P W. Preparation and adsorption properties study of pineapple leaf fiber/natural latex compound foams[J]. *Applied Chemical Industry*, 2017, 46(12): 2346-2353. (in Chinese)
- [12] 张文飞, 陈涛, 王婷, 黄茂芳, 曾日中, 桂红星. 新型无氨保存剂 HY 对鲜天然胶乳及橡胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2015, 62(4): 219-222.
ZHANG W F, CHEN T, WANG T, HUANG M F, ZENG R Z, GUI H X. Influence of ammonia free preserving agent HY on properties of natural rubber[J]. *China Rubber Industry*, 2015, 62(4): 219-222. (in Chinese)
- [13] 于伟强. 天然胶乳新型复合保存剂的研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
YU W Q. Study on new compound preservative of natural latex[D]. Taiyuan: North University of China, 2016. (in Chinese)
- [14] 朱盼云. 天然胶乳鲜胶乳新型无氨保存剂的研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
ZHU P Y. Study on new ammonia-free preservative for natural latex fresh latex[D]. Taiyuan: North University of China, 2017. (in Chinese)
- [15] 李婧, 刘宏超, 王启方, 高新生, 程原, 余和平. 磷脂对浓缩天然胶乳机械稳定性的影响[J]. *弹性体*, 2014, 24(6): 14-18.
LI J, LIU H C, WANG Q F, GAO X S, CHENG Y, YU H P. Influence of lipids on mechanical stability of natural rubber latex[J]. *China Elastomer*, 2014, 24(6): 14-18. (in Chinese)
- [16] 郭平, 严定新, 李静, 邹斌. 凝固剂和稳定剂对无氨天然胶乳成型胶膜下滑的影响[J]. *橡胶工业*, 2020, 67(10): 763-768.
GUO P, YAN D X, LI J, ZOU B. Effect of coagulant and stabilizer on sliding of ammonia free natural rubber latex film during molding[J]. *China Rubber Industry*, 2020, 67(10): 763-768. (in Chinese)